

# 水泥混凝土的 微观性能

于 蕾 编著

Micro-Properties of  
Cement Concrete

非  
外  
借

中国建筑工业出版社

# 水泥混凝土的微观性能

Micro-Properties of Cement Concrete

于 蕾 编著

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

水泥混凝土的微观性能/于蕾编著. —北京: 中国建筑工业出版社, 2017.10  
ISBN 978-7-112-20531-8

I. ①水… II. ①于… III. ①水泥-混凝土-性能-研究 IV. ①TU528.06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 184830 号

责任编辑: 李玲洁

责任校对: 王宇枢 关 健

水泥混凝土的微观性能

于 蕾 编著

\*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京海淀三里河路 9 号)

各地新华书店、建筑书店经销

霸州市顺浩图文科技发展有限公司制版

大厂回族自治县正兴印务有限公司印刷

\*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 14½ 字数: 351 千字

2017 年 7 月第一版 2017 年 7 月第一次印刷

定价: 48.00 元

ISBN 978-7-112-20531-8

(30716)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

## 前 言

工程材料的性能由其微观结构决定，因此，有必要熟悉混凝土的微观结构。尽管混凝土的生产工艺看上去比较简单，但其微观结构却相当复杂。单纯从物相上区分，混凝土含有许多分布不均匀的固相组分，还有一些封闭的、半封闭的亦或是连通的孔隙，在这些孔隙或夹层里，还会存在一些碱性水溶液；从组分上看，混凝土由硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙以及铁铝酸四钙组成。与常用的其他工程材料不同，混凝土的微观结构是随着时间不断发展变化的，水泥水化反应贯穿于混凝土结构物终身。根据暴露的环境不同，有时混凝土会受到膨胀或熔融作用，使得内部结构劣化，从而使混凝土强度和耐久性降低；反之，当孔隙和微裂缝里的产物再结晶时，也可能重新提高混凝土材料的强度和耐久性。混凝土本身是一种不断发展变化的材料，这也是其宏观性能特别复杂的原因所在。

本书的特色之一在于将混凝土分为拌合物状态和硬化后状态分别进行论述，这两种状态的混凝土微观性能观测手段不同，所表现的性能也完全不同。对于拌合物状态的混凝土，主要阐述了其水化过程、产物快速变化的微观形貌以及凝结过程中不可避免的四收缩作用；对于硬化后的混凝土，主要阐述了硬化后凝胶的形貌、界面区结构、孔结构以及三种硬化后的收缩作用。

本书概括和归纳了大量的试验研究过程与结论，有来自作者本人的研究，也有来自其他科研人员的研究，以期能够比较完整地阐述水泥混凝土的宏观关系、评价模型以及微观性能改良方法；引用的文献在本书的参考文献中给予声明，我在此表示由衷感谢，感谢诸位前辈，让我能站在巨人的肩膀上眺望知识的海洋，并有幸窥见一斑。

本书特别适于土木建筑科研院所等单位的科研人员以及建筑材料、土木工程相关专业教师和研究生参考使用。由于作者的水平所限，书中难免有疏漏与不足之处，还请读者批评指正。

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 定义 .....	1
1.2 意义 .....	1
1.3 复杂性 .....	1
第 2 章 水泥混凝土微观性能采集方法 .....	6
2.1 超声波法 .....	6
2.2 热分析法 .....	6
2.3 水化动力法 .....	8
2.4 压力法 .....	9
2.5 显微镜法 .....	10
2.6 压汞法 .....	11
2.7 气体吸附法 .....	12
2.8 电阻率法 .....	13
2.9 X 射线小角衍射 (SAXS) .....	14
2.10 核磁共振技术 .....	15
2.11 CT 成像 .....	15
第 3 章 水泥混凝土原材料的微观结构 .....	19
3.1 水泥的微观结构 .....	19
3.2 集料的微观结构 .....	26
3.3 掺合料的微观结构 .....	28
3.4 外加剂的微观结构 .....	32
3.5 纤维 .....	40
第 4 章 水泥混凝土拌合物的微观性能 .....	46
4.1 水化过程、产物及形貌特征 .....	46
4.2 凝结过程中的收缩 .....	54
第 5 章 硬化水泥混凝土的微观性能 .....	56
5.1 C-S-H 凝胶的微观分析 .....	56
5.2 界面过渡区 .....	58
5.3 孔结构 .....	78
5.4 硬化水泥混凝土的收缩 .....	95
第 6 章 水泥混凝土的宏微观关系 .....	101
6.1 概述 .....	101
6.2 抗冻 .....	106

6.3	抗水渗透 .....	112
6.4	抗氯离子渗透 .....	116
6.5	收缩 .....	117
6.6	裂缝 .....	140
6.7	碳化 .....	144
6.8	钢筋锈蚀 .....	161
6.9	抗硫酸盐侵蚀 .....	165
6.10	碱-集料反应 .....	171
<b>第7章</b>	<b>由微观到宏观的评价模型 .....</b>	<b>177</b>
7.1	混凝土细观数值模型 .....	177
7.2	孔径尺寸影响使用寿命的数学模型 .....	181
7.3	强度与孔结构关系模型的建立 .....	183
7.4	混凝土抗氯离子渗透数学模型 .....	186
7.5	混凝土抗冻性的数学模型 .....	187
7.6	混凝土碳化程度评价方法 .....	190
7.7	基于孔结构特征参数的混凝土综合耐久性评估模型 .....	199
<b>第8章</b>	<b>混凝土微观性能的改善 .....</b>	<b>214</b>
8.1	超细粉填充技术 .....	214
8.2	渗透路径阻断技术 .....	215
8.3	内养护减缩技术 .....	217
8.4	搅拌方式对孔结构的改善作用 .....	222
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>224</b>

# 第 1 章 绪 论

混凝土的微观结构决定其宏观性能，通过混凝土的微观结构可以认识宏观性能由来的机理，并能通过适当的方法改变微观结构来改进宏观性能。构成微观结构的固相包括尺寸形状各异的集料、不连续不均匀的絮凝状胶体以及薄弱的界面过渡区。

## 1.1 定义

混凝土的微观性能是相对于其宏观性能而言的，一般来讲，肉眼不可见尺寸内（ $200\mu\text{m}$  以下）混凝土具有的性能都算是混凝土的微观性能。

混凝土的微观性能主要包括两个阶段，拌合物的微观性能和硬化后的微观性能，这两个阶段的混凝土结构及其组分具有完全不同的性质。拌合物的微观性能具有时变性，随着水化的进行，混凝土拌合物的微观结构在逐渐发生变化。虽然硬化后混凝土的微观结构也会随着环境作用等因素而发生变化，但相对于拌合物的变化速度就很慢了。

混凝土拌合物的微观性能主要包括水化产物的形成过程、集料的胶结过程、初始缺陷的形成过程。

硬化混凝土的微观性能主要包括凝胶的结构、界面区的结构、孔结构以及长期变形过程。

## 1.2 意义

材料领域的进步首先在于可以从内部微观结构认识到其宏观性能由来的机理。在此基础上，可以通过改善微观性能来实现宏观性能的改善。混凝土是应用十分广泛的材料，随着对混凝土微观结构的研究，混凝土的微观性能越来越受到关注。

## 1.3 复杂性

### 1.3.1 水泥混凝土拌合物微观结构的复杂性

水泥混凝土各组分材料按一定比例混合后拌和，在达到终凝前，都可以算作水泥混凝土拌合物。当水泥与水接触后，开始发生水化反应，也是从这个时刻起，水泥混凝土拌合物的内部结构逐渐变得复杂。

对水泥混凝土拌合物的微观结构演化的直接观测较少，主要是由于观测技术的限制，目前对于水泥混凝土拌合物演化的时变图像，最常用的直接观测手段有衍射法、电阻率法、核磁成像法，虽然图像法直观，但受仪器设备条件限制，目前对水泥混凝土拌合物时

变规律的图像观测结果并没有形成令人满意的描述。对于拌合物水化状态的间接观测方法主要有水化热法以及水化动力学法，虽然较图像法深入，但所形成的结果多是推测结果，并不能给人以直观的印象，所得结果的准确性尚存在质疑。

与硬化水泥混凝土相比，水泥混凝土拌合物从加水拌和到终凝，水泥混凝土内部结构都在快速发生变化，水泥水化不断形成 C-S-H 凝胶，凝胶不断在砂石之间形成结合面并填充孔隙，最终将散料胶结在一起；加之减水剂等聚合物的作用，不同水泥种类、不同配合比的水泥混凝土拌合物发展变化状态并不一致，这也是水泥混凝土拌合物微观演化规律不容易采集图像或是采集结论差强人意的原因之一。

### 1.3.2 硬化水泥混凝土微观结构的复杂性

从对水泥混凝土断面的检测看来（见图 1-1），硬化水泥混凝土可以看作由两部分组成，一是不同尺寸和形状的集料颗粒，二是不连续的起胶结作用的凝胶。

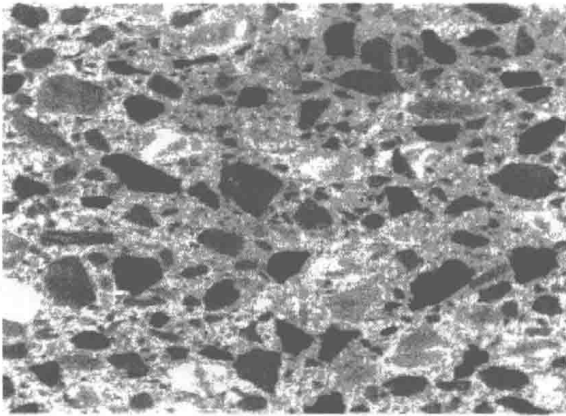


图 1-1 水泥混凝土试件抛光后的断面

从微观上看，硬化水泥混凝土的微观结构比较复杂，集料和凝胶不是均匀分布的，凝胶本身也不是均匀分布的，有些部位看上去像集料一样密实，而有些部位则是多孔的（见图 1-2）。

硬化水泥混凝土微观结构的复杂性还表现在，随着水灰比减小或龄期增长，凝胶毛细孔体积一般呈减小趋势，也就是说，硬化水泥混凝土的微观结构也是在发展变化的，只是相对缓慢一些。

在对微观结构进行研究时，大集料附近的水泥浆体的微观结构通常与体系中的水泥凝胶不一样，在加压过程中，需要将水泥浆体和粗集料的界面作为独立的第三相进行解释才更符合材料破坏特征。

水化水泥浆体的低倍（200 倍）放大电子显微镜照片表明其结构是不均匀的；某些区域致密，而另一些区域则孔隙很多。通过高倍放大，可以分辨多孔区各个水化相。例如，氢氧化钙的大块晶体、钙矾石的细长针状结晶以及水化硅酸钙的纤细状聚集体可在 2000 倍和 5000 倍放大倍数下观察到。

硬化水泥混凝土的微观结构可以概括为三点：首先，粗集料颗粒附近的小范围存在界面过渡区，在颗粒周边呈 10~50 $\mu\text{m}$  厚度的薄壳，界面过渡区一般要比集料和水泥浆体本体都薄弱，但它对水泥混凝土力学性能的影响要远比其尺寸产生的影响大得多；其次，三



相中的每一个相本身也是多相的，例如，每颗集料除裂缝和孔隙外，还可能有多种矿物，与此类似，水泥浆体本体和界面过渡区一般都含有不均匀分布的、不同类型与数量的固相、孔隙与微裂缝；第三，与其他工程材料不同，水泥混凝土的微观结构不是材料固有的特性，因为微观结构的凝胶和过渡区会随着时间、环境温度与湿度而变化。

硬化水泥混凝土微观结构高度的非均质性和动态性，使得微观结构——性能关系模型对预测水泥混凝土性能没有多少实际应用价值。但广泛地了解水泥混凝土的微观结构，对于认识和控制这种复合材料的性能依然是很重要的。

### 1.3.3 宏微观关系的复杂性

水泥混凝土宏观性能和微观结构相结合的研究，早在 20 世纪 90 年代已经发展成为对水泥混凝土性能劣化机理研究的最主要学科方向之一。1994 年，Mecha 依据“最简单也是最有效的解决方案，回到缺乏耐久性的根源”，提出了水泥混凝土受外界环境影响而劣化的整体模型，如图 1-3 所示。

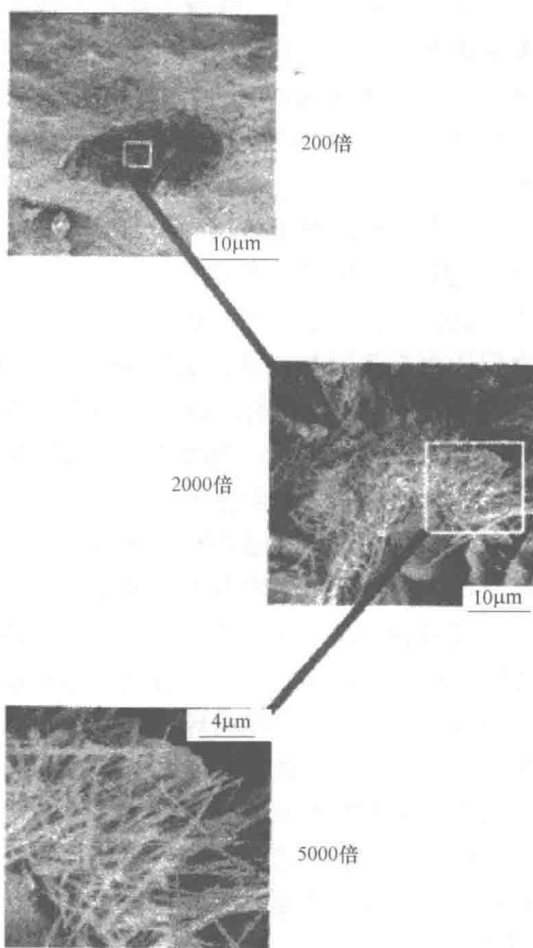


图 1-2 水化水泥浆体的微观结构

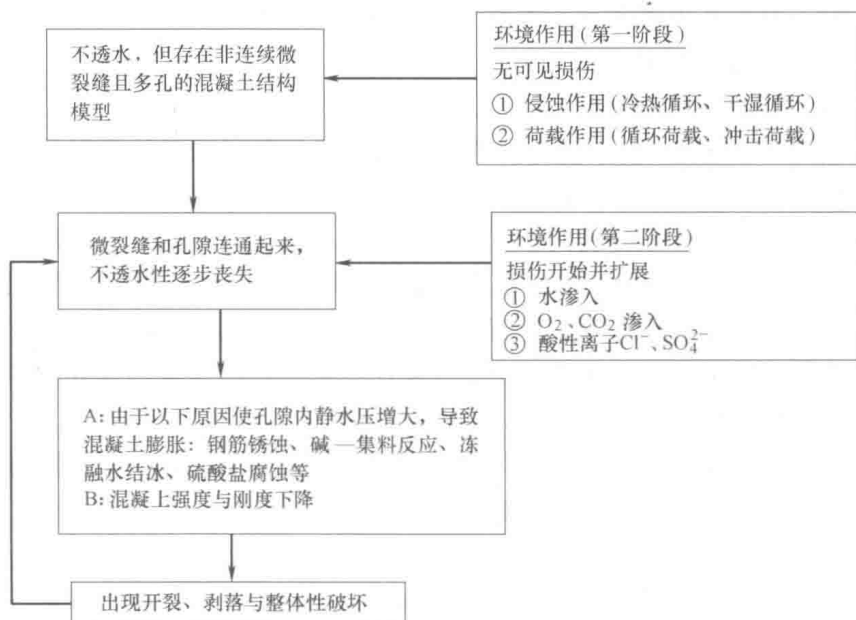


图 1-3 水泥混凝土受外界环境影响而劣化的整体模型

从图 1-3 可以看出,混凝土存在不透水、非连续微裂缝且多孔的结构,不止一种环境因素作用于混凝土,导致微裂缝和孔隙连通起来,使不透水性丧失,于是不止一种有害物质开始进入孔隙对混凝土材料造成损伤。模型主要强调微裂缝和孔隙是混凝土劣化的初因,外界水分和侵蚀性介质沿着连通的微裂缝和孔隙进入混凝土,导致过饱和、膨胀和开裂等。

国际著名水泥混凝土材料专家内维尔 (Neville) 在《Properties of Concrete》一书中指出“孔隙可以用于预测混凝土的各方面性能”。1987 年,吴中伟教授提出,混凝土科学技术应进行反思,强调水泥基材料的研究应当从宏观到微观,从整体到局部,注意不同层次之间的相互作用与联系。1996 年,吴中伟教授再次明确水泥基材料的研究应从宏观、细观、微观三个层次进行,以宏观为主,再向微观深入。

已有大量研究表明,混凝土的宏观性能指标(力学指标、耐久性指标)和微观孔构造特征参数指标之间存在对应关系。

#### (1) 力学性能与孔结构对应关系

Zhang 研究了弯曲疲劳下普通混凝土孔结构和物理性能之间的关系。用压汞、氮吸附、氮吸附法测量了不同疲劳阶段混凝土的孔隙率、孔隙尺寸分布、比表面积,研究将孔构造特性作为损伤参数来估算混凝土的宏观疲劳损伤。研究表明,孔构造的恶化导致了微观、中观属性的改变,从而导致宏观剩余强度和刚度下降,宏观残余属性(弯拉强度和杨氏模量)同微观、中观孔隙参数(孔隙率和平均孔径分布)有着良好的相关关系。

何俊辉在道路水泥混凝土微观结构与性能的研究中表明,孔隙率是影响道路混凝土抗弯拉强度的重要因素之一,道路混凝土的抗弯拉强度随着孔隙率的增大而减小;平均孔径与道路混凝土抗弯拉强度的关系最为显著,抗弯拉强度随着平均孔径的增大而减小,两者之间呈线性关系。

金珊珊研究了砂浆抗压强度与孔结构的关系,研究表明,砂浆抗压强度与孔隙率呈现出一定的相关性,即当孔隙率大于 17% 时,砂浆抗压强度随着孔隙率的增大而降低,当孔隙率小于 17% 时,孔隙率对砂浆抗压强度几乎无影响。

#### (2) 抗渗性与孔结构对应关系

中国台湾的 Yang 研究了在水泥基材料中,氯离子扩散同孔结构之间的关系,用压汞试验得到了砂浆的孔构造特征参数,指出氯离子迁移系数同毛细孔(30~10000nm)体积和临界孔径呈线性关系;并指出氯离子扩散系数受毛细孔尺寸和试件中孔的连通性影响。

Halamickova 等通过试验研究得出临界孔径是影响混凝土抗渗性的重要因素,且水的渗透系数与临界孔径成幂函数关系。李淑进等也通过试验研究认为临界孔径对混凝土的抗渗性起决定性作用,并通过试验研究得出,水灰比的降低和粉煤灰的掺入均能够有效地减小临界孔径,从而提高混凝土的抗渗性。

何俊辉进行了道路水泥混凝土微观结构与性能的研究,研究表明,道路混凝土的渗透性高低主要取决于临界孔径的大小,100nm 以下的孔对氯离子抗渗性最有利,大于 100nm 的孔不利于混凝土的抗渗。

金珊珊研究了混凝土微观构造特征与宏观性能的关系,其中在研究渗透性与孔结构的关系中,以毛细孔孔隙百分比和孔表面积分形维数(<1000nm)为变量,经多元回归分析建立了水泥混凝土渗透性与孔结构的关系模型。

### (3) 抗冻性与孔结构对应关系

气泡间隔系数是通过长期的研究得到的用以表征混凝土抗冻性的有效指标，它可以用来描述气泡间距，气泡间隔系数与水灰比、引气剂品种、矿物掺合料种类有关。

Fagerlund 通过理论推导得出了计算水压力的公式，表明毛细管中水结冰产生的静水压力与体系空气泡间距的平方成正比。

日本的山下英俊博士通过研究认为混凝土的抗冻性不仅与气泡间隔系数有关，而且与混凝土的抗压强度、总孔隙量和冻结水量有关，并利用统计学的方法建立了上述因素与耐冻害指标值的相关关系，相关系数达 0.889，可以实现对混凝土耐久性的大致预测。

何俊辉进行了道路水泥混凝土微观结构与性能的研究，研究表明，道路混凝土的抗冻性与气泡间隔系数有显著关系，气泡间隔系数越小，其抗冻性越好，孔级配中  $>200\text{nm}$  的孔对抗冻性最为不利， $100\sim 200\text{nm}$  的孔对抗冻性有一定的影响，而  $<100\text{nm}$  的孔对抗冻性最有利，特别是  $<50\text{nm}$  的孔最有利于抗冻性的提高。

金珊珊研究了混凝土微观构造特征与宏观性能的关系，其中在研究抗冻性与孔结构的关系中，基于硬化混凝土气泡特征参数测定法，提出了气泡分布分形模型，该模型的分形标度区为  $10\sim 500\mu\text{m}$ 。试验证明，根据该分形模型得出的分形维数能够较好地反映抗冻性与混凝土内气泡分布的关系。

## 第 2 章 水泥混凝土微观性能采集方法

针对水泥混凝土的不同状态有不同的微观性能采集方法，目前常用的有声学法、光学法、压力法、分析法等。由于测试原理不同，声学法、光学法与分析法更适用于水泥混凝土拌合物微观性能的测试，压力法等更适用于硬化水泥混凝土微观性能的测试。

### 2.1 超声波法

利用超声波进行水泥系统水化性能监测始于 20 世纪中叶。Raoult 等研究发现混凝土凝结后，压缩波的波速可以显示出不同水泥浆体的组成特性。Byfors 的研究结果显示，混凝土的抗压强度与压缩波的波速存在着很好的相关性。Keating 等指出混凝土拌和后，固相内部交错前脉冲速度由液相控制，水化最初夹杂的空气和气泡对压缩波的波速影响很大。Angelo 等进一步发现剪切波对于固体基体连通性的变化更敏感。超声波法的原理是通过测量剪切波和压缩波波速可以得到材料的弹性系数。当材料是各向同性的、非扩散的并且波长与不均一尺寸相比很大时，试件的模量 ( $K$ )、剪切模量 ( $\mu$ )、杨氏模量 ( $E$ ) 和泊松比 ( $\nu$ ) 可以用下列各式计算得到：

$$K = \rho \left( V_L^2 - \frac{4}{3} V_T^2 \right) \quad (2-1)$$

$$\mu = \rho V_T^2 \quad (2-2)$$

$$E = 2\mu(1 + \nu) \quad (2-3)$$

$$\nu = \frac{1 - 2 \frac{V_T^2}{V_L^2}}{2 \left( 1 - \frac{V_T^2}{V_L^2} \right)} \quad (2-4)$$

随着水化的进行，浆体弹性系数不断改变，因而能够用超声波法间接衡量水化的进展情况。当水泥混凝土硬化后，还可以用超声波法检测混凝土的回弹模量，通过回弹模量与强度的关系，间接求得混凝土的强度。

### 2.2 热分析法

热分析法起源于 1887 年，法国人 Lwchatelier 用一个热电偶插入受热黏土试样，测量黏土的热变化。1891 年，英国人 Roberts 和 Austen 发展成采用温差热电偶的差热分析法。1915 年又发展了热重分析法。目前热分析法包括差热分析法、差视扫描量热分析法、热重分析法、逸出气检测分析法、热机械分析法及热、声、光、电、磁分析法等。

### 2.2.1 差热分析法

在各种热分析方法中，差热分析法是使用最早、应用最广和研究最多的一种热分析技术。其基本原理是试样在加热过程的某一特定温度下，在发生物理、化学变化的同时往往会伴随有吸热或放热的变化。当试样释放或吸收的热量使其温度高于或低于参比物的温度时，试样和参比物之间形成温差，记录温差随温度或时间的变化情况形成关系曲线就是差热曲线。差热理论需满足如下假设：

- (1) 试样和参比物的温度分布均匀，试样和试样容器的温度相等；
- (2) 试样和参比物的物理常数如热容、热导系数等是相等的；
- (3) 物理常数和反应热不随温度变化；
- (4) 温度的增加是线性的。

这种方法已经成为研究水化过程、识别新相的形成、研究矿物掺合料的火山灰性能的非常有用的方法。Ray 等采用差热分析法测定了矿化剂（主要为高岭土和偏高岭土）对水泥石英砂浆水热反应的影响。Klimesch 等采用差热分析法研究了石英表面积对于水泥石英浆体高温蒸养的影响。Vedalakshmi 等采用差热分析法证明了复合水泥配制的混凝土中浆体与集料界面的改善情况非常明显。

### 2.2.2 水化放热法

水泥水化放热曲线是用来描述水化反应过程的重要方法，根据水化放热曲线，水化过程可以分为五个阶段，如图 2-1 所示。

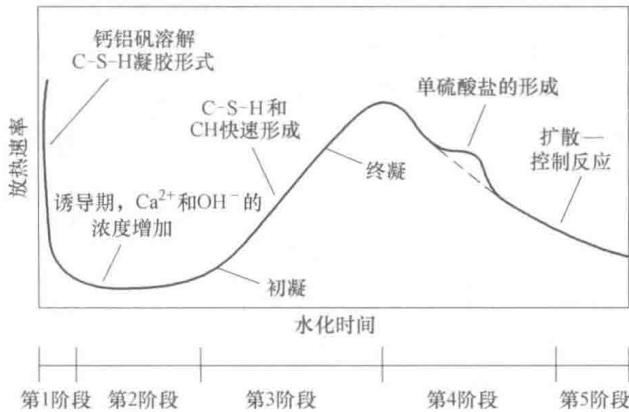


图 2-1 水化放热曲线

#### (1) 第 1 阶段——最初水解阶段

加水拌和初期，水泥颗粒不同矿物相释放的自由离子很快溶解到基体溶液中，这是一个自然放热过程。这样在颗粒周围形成了  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的高浓度溶液，pH 值和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的快速增加最终造成离子的过饱和，钙矾石包裹层在水泥颗粒表面形成。

#### (2) 第 2 阶段——诱导期阶段

诱导期阶段放热速率很慢，持续几个小时，这一过程形成的水化产物很少。虽然此时溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度很大，但并没有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉淀析出，是一个溶解与沉淀相互竞争的平衡阶段。正是由于诱导期的存在，才给予了我们在施工过程中的充足时间。

(3) 第 3 阶段——加速反应阶段

当溶液中存在对成核反应有利的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H、AFt 等由沉淀形成的产物时，水化反应被加速。当水泥浆体变硬不是由于钙矾石针状物和少量 C-S-H 的形成时，初凝将发生在此阶段。水化的硅铝相开始形成粒间黏结，导致浆体逐渐变硬。

(4) 第 4 阶段——减速阶段

随着水化过程的继续，水泥颗粒表面的包裹层逐渐变厚，阻止了水泥与水的进一步接触，水化速度变慢，这一阶段反应速率主要由扩散过程控制。

(5) 第 5 阶段——稳定阶段

在这一阶段，水泥的水化速度很慢，持续时间也最长。研究这一过程的简单传统的方法是研究热量释放过程，但有如下缺点：第一，放热速率的变化与水泥的水化程度和物理性能发展状况不成比例，对于其物理力学性能的变化只能得到定性结论；第二，实际工程中不是完全绝热状态，而是半绝热状态，因此测量出的曲线能否合理表现实际工程中水泥的水化情况存在疑问。

由上述分析可见，热分析法主要用于间接探析水泥混凝土在拌合物状态下的水化程度，但大多只能得到定性结论。

## 2.3 水化动力学

Krstulovic 等提出了水泥基材料水化反应的动力学模型，认为水泥水化反应有三个基本过程：结晶成核和晶体生长 (NG)、相边界反应 (I)、扩散 (D)。这三个过程同时发生，但是水化过程的整体发展取决于其中最慢的一个反应过程。

在 Krstulovic 模型中，表述水化程度与反应时间关系的动力学方程可写为：结晶成核和晶体生长 (NG)：

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = K_{\text{NG}}(t-t_0) \tag{2-5}$$

相边界反应 (I)：

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = K_{\text{I}}(t-t_0) \tag{2-6}$$

扩散 (D)：

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = K_{\text{D}}(t-t_0) \tag{2-7}$$

对公式 (2-5)~公式 (2-7) 进行微分，可得到动力学方程式 (2-8)~式 (2-10)，分别表示 NG、I 和 D 过程的水化速率。

NG 过程微分式：

$$d\alpha/dt = K_{\text{NG}}n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{n-1} \tag{2-8}$$

I 过程微分式：

$$d\alpha/dt = 3K_{\text{I}}(1-\alpha)^{2/3} \tag{2-9}$$

D 过程微分式：

$$d\alpha/dt = \frac{3}{2}K_{\text{D}}(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}] \tag{2-10}$$

式中  $\alpha$ ——水化度；  
 $K_{NG}$ 、 $K_I$ 、 $K_D$ ——3 个水化反应过程的反应速率常数；  
 $t_0$ ——诱导期结束的时间；  
 $n$ ——反应级数。

阎培渝等根据 Krstulovic 水化动力学模型，通过分析水泥基材料的水化放热数据，得出了相应的动力学参数，以及各反应阶段的反应速率与水化度的关系。并且指出，水泥基材料的水化反应存在两种不同的历程，即 NG-I-D 和 NG-D，NG-I-D 过程反应比较缓和，持续时间较长，NG-D 过程反应比较剧烈，持续时间较短。在水化初期 NG 是控制因素，随着水化程度的提高，逐渐转由 I 或 D 控制反应。图 2-2、图 2-3 分别是具有 NG-I-D 的水化反应速率曲线和具有 NG-D 的水化反应速率曲线。

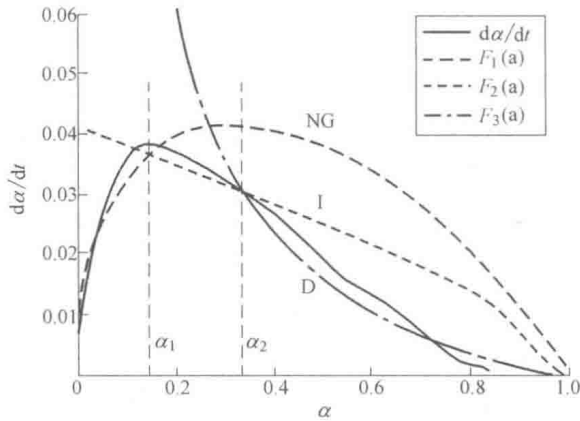


图 2-2 具有 NG-I-D 的水化反应速率曲线

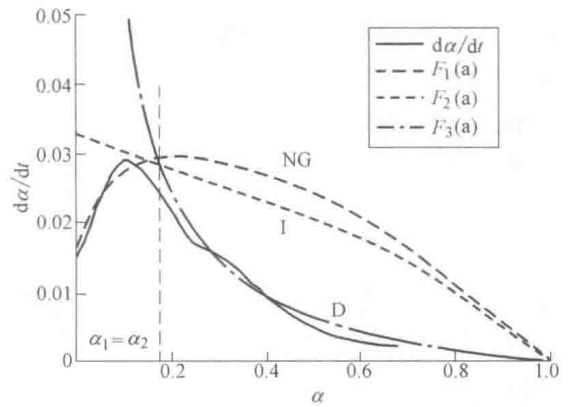


图 2-3 具有 NG-D 的水化反应速率曲线

Aloia 等通过构建基于 Avrami-Erofeev 的动力学模型来探讨水泥水化过程中的反应速率 ( $v$ ) 与时间 ( $t$ ) 的关系。宋固全等在 Park 提出的中心粒子水化模型基础上，建立了硅酸盐的水化速率随水化程度变化关系的微观水化模型，该模型较充分地考虑了相界接触面积以及水化产物的特征这两个因素对反应速率的影响。Bentz 等通过试验与模型的对比分析，得出了水泥水化程度与反应时间的关系，同时该模型对于后来利用填料代替部分水泥的水化动力学的研究有一定的影响。吴浪等通过不同水灰比试验建立了水泥反应程度与弹性的关系。Toshiharu 等建立了水泥水化多元模型。Swaddiwudhipong 等在 Toshiharu 和 Parror 的模型基础上建立了多尺度水化模型。

一直以来，学者们都是利用试验测试技术加上电子图像技术来研究水泥的水化机理，耗资大、费时，而且由于水泥水化过程中许多不确定因素的影响，不管是理论研究还是实践研究，对于水泥基材料水化过程的研究始终是个非常困难的问题。

## 2.4 压力法

压力法是在现场和实验室最常用的新拌混凝土含气量测定方法。该方法的依据是新拌混凝土在给定压力下的体积变化，这个体积变化被认为是完全由空气被压缩引起的，Boyle 定律被用来计算混凝土的含气量，在我国测定混凝土含气量多用此方法。

压力法简便易行，但所测新拌混凝土的含气量与显微镜法测得的气孔结构参数存在较大差异。研究表明，同大气泡相比，小气泡内部压力高，不容易被压破。当引气混凝土引入大量微气泡后，新拌混凝土的含气量虽没有大幅度提高，但实际上硬化后混凝土的含气量已经过量。此外，压力法只能检测新拌混凝土的总含气量，不能给出气泡大小、间距、分布等参数；所测含气量是浇筑、振捣及压实等施工过程前的，这就降低了用其表征结构混凝土抗冻性的准确性。

## 2.5 显微镜法

混凝土抗冻性等性能不仅与新拌混凝土的含气量有关，更重要的还与气孔的数目、大小、分布及气孔间距等气孔系统特征参数有关。即使混凝土具有相同的含气量，其气孔的数目、大小、分布及气孔间距等气孔系统特征参数可能明显不同。通常，微孔形貌特征采用扫描电镜（SEM）（见图 2-4）和透射电镜（TEM）测定，但非导电材料在使用扫描电镜测量前需要对样品进行镀膜处理，这种处理势必会造成对原样品的损伤，从而导致测量结果存在误差。透射电镜对样品的导电性基本没有要求，但其制样过程复杂；对于脆性样品，制样极为困难。此外，原子力显微镜是一种利用探针和样品表面之间的原子间作用力，表征样品表面特征的仪器。其横向分辨率可达 1nm，纵向分辨率可达 0.1nm，而对样品的导电性没有任何要求，无需进行特殊的制样处理。但其“针尖-样品卷积效应”会导致 AFM 图像测得的孔径偏小。利用 Reiss 模型，则可有效地对“针尖-样品卷积效应”进行修正，得到真实的图像。但是，上述方法对制样要求较高，测试费也高，而硬化混凝土孔结构显微镜测定法（Microscope Method）对上述孔径参数的确定给出了明确的试验方法和计算公式。我国水工混凝土已建立了与此类似的相关的试验方法。

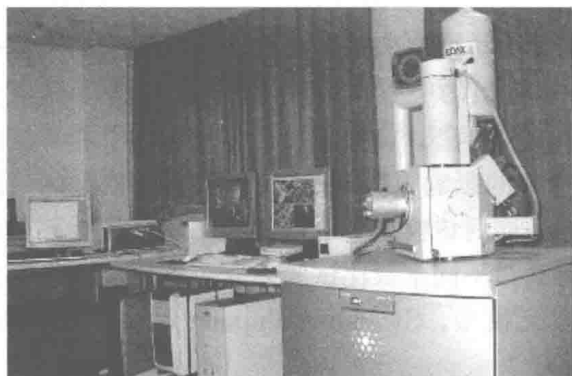


图 2-4 FEI Quanta 200 扫描电子显微镜

我国水工混凝土已建立了与此类似的相关的试验方法。

显微镜法确定气泡体系参数有三种方法。第一种方法是通过截取混凝土横断面中圆的直径而得，这种方法在图像分析法中经常用到。另外，在 ASTM C-457 中，有两种方法可测定硬化后混凝土的气孔结构，一种是横贯线法（Linear-Traversal Method），这种方法通过测量横向有规律排列的空间线与气孔相交的弦而得到气泡间距。沿着样品平面设定一系列具有固定

间距的直线，测试时累计计算穿过某一固定组成结构的距离，所收集的参数包括：横贯距离的总长度（ $T_L$ ）、横穿气泡的距离（ $T_a$ ）、与直线相交的气泡数目（ $N$ ）、和横穿浆体的距离（ $T_p$ ），这些参数被用来计算含气量、气孔频率、平均弦长度、比表面积、浆体含量、浆体气孔比、气孔间距等。另一种是改进查点法（Modified Point-Count Method），即修订过的 ASTM C-457 计点法，通过把一系列的点有规律地沿横向分布的线添加在气孔上，从而计算其出现的频率来得到气孔间距。样品台可控制样品沿两个相互垂直的方向移动，样品每移动一定的微距离就有一个停止，在每一间隔停歇处，用显微镜检查某一固定组分



(如气孔、浆体)与某一网格系统交点出现的频率来决定硬化混凝土的气孔结构。所收集的参数包括:沿着横贯线停歇间隔之间的线形距离( $I$ )、停歇的总次数( $S_t$ )、停歇在气孔处的总次数( $S_a$ )、停歇在浆体处的总次数( $S_p$ )、与横贯线相交的气孔的总次数( $N$ )。通过这些参数,含气量及其他孔结构参数都可以被计算出来。但是,ASTM C-457中的两种方法都存在工作枯燥、无法记录气孔尺寸分布的缺陷,且这两种方法均假设所有气孔尺寸都相同并在立方体内均匀分布,具有一定的局限性,大量的试验结果证实用这种假定而测得的气孔间距参数非常粗糙,且往往大于气孔的真实间距。

Richard Pleau 在分析了气泡参数常规测试方法的缺陷后,引入了数字图像分析技术,该方法首先根据试验要求利用光学显微镜对混凝土试样进行测试区域选择,然后利用 CCD 数码相机对选择后的区域进行图像采集,最后将采集后的图像输入计算机,利用图像处理软件的频率直方图功能对所选区域中的气孔进行分类测试。利用图像自动处理技术所得到的气孔含量结果要比 ASTM C-457 高 50%~70%,且对气孔尺寸分布评价结果不理想,因此这种方法对气孔体系的评价不如 ASTM C-457 精确。但由于图像自动处理技术简单、易行,且操作方便,如果能够对混凝土试样表面进行满意的处理,该方法的测试精度会相对高一些。代表仪器有硬化混凝土内部孔隙组织分析仪,它采用计算机自动识别替代人工工作,可快速地计算出气泡数量、平均气泡直径、气泡比表面积、气泡间隔系数等参数。

显微镜法虽然可以测定硬化混凝土的气孔结构,但测试前需要取样、研磨、抛光,测试后还需要专业的分析,周期长且检测仪器价格昂贵。一般情况下,混凝土通常至少要硬化两周后才能进行,所获得的试验结果滞后,不能给正在施工中的混凝土配合比调整提供及时的指导。

## 2.6 压汞法

压汞法(Mercury Intrusion Porosimeter, MIP)的测孔原理是基于毛细孔中不润湿液体这一原理。具体解释为:汞和固体之间的润湿角 $\theta$ 大于 $90^\circ$ ,所以汞与大多数材料接触时都不会发生浸润,因此只有在外力作用下,汞才能压入多孔固体中微小的孔内。根据外力所做的功等于汞液面表面能的增加原理可以得出孔径与压力的关系,再结合所压入的汞的体积,便得到了孔径分布。水银压入的孔半径与压力成反比,此法所能测出的最小孔的尺寸与特定装置中水银所能承受的压力有关。为了计算的方便,默认水泥硬化浆体中的孔为柱状毛细孔,从而避免了解决断面不规则的孔的平均半径和接触角的问题。在压汞过程中,随着压力的升高,汞被压至样品的孔隙中,所产生的信号通过传感器输入计算机进行数据梳理,模拟出相关图谱,从而计算出孔隙率及比表面积数据。

压汞法是研究水泥基复合材料孔结构参数(如孔隙率、孔径尺寸和孔径分布)的一种广泛应用的方法,成功应用于许多关于硬化水泥浆和水泥砂浆的研究,并取得了大量的成果,促进了混凝土材料科学的进步。近年来,该方法的应用扩展至混凝土材料的孔结构研究。

压汞法不仅可测得大孔的比表面积,而且还可测得样品的孔隙率及孔径分布状况,操作简单、迅速,但该方法所得结果受到诸多因素影响,有些条件下其测量结果的误差能达